

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



**DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)**

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :		A1	(11) Numéro de publication internationale:	WO 96/13463
C02F 1/72, 1/02, 11/18			(43) Date de publication internationale:	9 mai 1996 (09.05.96)
(21) Numéro de la demande internationale:	PCT/FR95/01308		(81) Etats désignés:	AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).
(22) Date de dépôt international:	6 octobre 1995 (06.10.95)			
(30) Données relatives à la priorité:	94/13100	27 octobre 1994 (27.10.94)	FR	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ):	OTV OMNIUM DE TRAITEMENTS ET DE VALORISATION [FR/FR]; L'Aquarène, 1, place Montgolfier, F-94417 Saint-Maurice Cedex (FR).			
(72) Inventeurs; et			Publiée	
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ):	DJAFER, Malik [FR/FR]; 5, avenue André-Morizet, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). LUCK, Francis [FR/FR]; 52, rue de la Baignade, F-93160 Noisy-le-Grand (FR). SIBONY, Jacques [FR/FR]; 3, rue Ferdinand-Flocon, F-75018 Paris (FR).		Avec rapport de recherche internationale.	
(74) Mandataire:	VIDON, Patrice; Cabinet Patrice Vidon, Immeuble Germanium, 80, avenue des Buttes-de-Cotmes, F-35700 Rennes (FR).			

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR THE OXIDATION PROCESSING OF EFFLUENTS IN THE PRESENCE OF A HETEROGENEOUS CATALYST

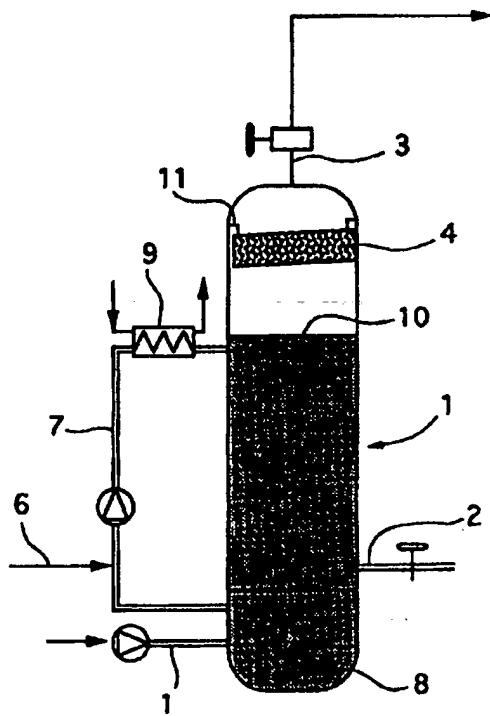
(54) Titre: PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS PAR OXYDATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR HETEROGENE

### (57) Abstract

Method and apparatus for the oxidation processing and denitrification of effluents in the presence of a heterogeneous catalyst. An aqueous phase effluent oxidation method wherein effluents are oxidised in the presence of at least one catalyst and at least one oxidising agent at a temperature between about 20 and about 350 °C and at a total pressure between about 1 and about 160 bar to mineralise part of the organic material and the total and ammonia nitrogen in the effluent, said oxidation being carried out in a reactor in which a gas phase is provided above the liquid phase consisting of said effluents. Said catalyst is a heterogeneous catalyst arranged within the reactor above the interface between said gas phase and said liquid phase.

(57) Abrégé

Procédé et installation de traitement d'effluents par oxydation et dénitrification en présence d'un catalyseur hétérogène. L'invention concerne un procédé d'oxydation en phase aqueuse d'effluents consistant à faire subir auxdits effluents une oxydation en présence d'au moins un catalyseur et d'au moins un agent oxydant, à une température comprise entre environ 20 °C et environ 350 °C, sous une pression totale comprise entre environ 1 et environ 160 bars, de façon à minéraliser une partie de la matière organique et de l'azote ammoniacal et total contenu dans lesdits effluents, ladite oxydation étant menée à l'intérieur d'un réacteur dans lequel une phase gazeuse est ménagée au-dessus de la phase liquide constituée par lesdits effluents, caractérisé en ce que ledit catalyseur est un catalyseur hétérogène disposé à l'intérieur du réacteur, au-dessus de l'interface entre ladite phase gazeuse et ladite phase liquide.



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Lichtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**Procédé et installation de traitement d'effluents par oxydation en présence d'un catalyseur hétérogène.**

Le domaine de l'invention est celui du traitement des effluents industriels ou urbains chargés en matières organiques et en composés azotés.

Plus généralement, l'invention s'applique au traitement des effluents qui contiennent des matières organiques ainsi que des composés organiques et inorganiques de l'azote, comme les lixiviats de décharge, les lisiers, les effluents de l'industrie chimique (colorants, explosifs, anilines, acide nicotinique, polyamides, etc.), les effluents de l'industrie agro-alimentaire, les boues d'épuration, les effluents issus du conditionnement et de la déshydratation des boues d'épuration, etc...

Le traitement dont il s'agit consiste à débarrasser les effluents à traiter d'une partie substantielle des composés indésirables qu'ils contiennent en vue de leur rejet dans un milieu naturel récepteur, une station d'épuration ou un réseau collecteur. L'effluent considéré peut être de l'eau ainsi que tout autre fluide liquide.

Les méthodes d'épuration utilisées pour traiter les effluents urbains ou industriels font classiquement intervenir des procédés biologiques visant à abattre leur demande biologique en oxygène (DBO) ainsi que leur teneur en nutriments azoté et en phosphore. Toutefois, certains effluents présentant des polluants difficilement biodégradables ainsi que des teneurs en ammoniaque élevées, requièrent l'utilisation de procédés spéciaux et/ou nécessitent de faire intervenir des substrats chimiques pour leur traitement.

Un des traitements performants adaptés à l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) est l'oxydation en phase aqueuse, qui a été abondamment décrite dans l'art antérieur. Cette technique vise à réaliser une oxydation poussée de la matière organique peu biodégradable contenue dans des effluents aqueux, par contact desdits effluents avec un agent oxydant. Dans ce but, les conditions de mise en oeuvre d'un tel procédé sont typiquement comprises, pour la température, entre environ 20 et environ 350 °C et, pour la pression, entre environ 1 et environ 160 bar.

Les procédés d'oxydation en phase aqueuse ne permettent pas d'éliminer de façon substantielle l'azote ammoniacale, particulièrement lorsque les effluents à traiter contiennent des concentrations élevées d'azote ammoniacal (> 200 mg/l). Même

l'oxydation en milieu humide (Wet Air Oxydation), qui est un des procédés d'oxydation les plus performants et qui est mené à une température généralement comprise entre environ 200 °C et environ 350 °C et à une pression généralement comprise entre environ 20 et environ 160 bars, ne permet d'éliminer l'azote ammoniacal qu'avec des rendements limités compris entre 5% et 10% alors que le carbone organique est détruit avec une efficacité proche de 80%. De nombreuses publications ont montré que le traitement des effluents industriels ou urbains par oxydation en milieu humide ne permettait qu'une élimination très partielle de l'azote total Kjeldahl, comprise entre 5 et 15%, et que celui-ci se trouvait en fin de traitement essentiellement sous forme d'azote ammoniacal.

Il existe également des procédés physiques d'élimination de l'azote ammoniacal. Le stripage à l'air ou à la vapeur, efficace pour les fortes teneurs, nécessite un investissement élevé et s'adapte mal au traitement d'effluents contenant également de fortes concentrations en matières organiques. De plus, il ne réalise qu'un transfert d'ammoniaque en le concentrant. Dans ce type de procédés l'ammoniaque est éliminé par neutralisation à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammonium qui doit être stocké avant valorisation, ce qui constitue une charge d'exploitation supplémentaire. Dans le cadre d'un traitement par oxydation en milieu humide par exemple, cette opération ne peut se faire qu'après détente de l'effluent, refroidissement jusqu'à une température inférieure à 80 °C et ajustement du pH, de façon à éviter les émanations simultanées de composés organiques volatils, odorantes et/ou nuisibles, lors de l'aération forcée à température plus élevée. Ce traitement de l'azote ammoniacal subséquent à une oxydation en milieu humide entraîne de ce fait des coûts d'investissement et d'exploitation notablement plus élevés.

En station d'épuration l'élimination de l'azote ammoniacal peut aussi être effectuée par traitement de nitrification-dénitrification biologique. Ce traitement accepte difficilement des charges importantes.

Si l'effluent présente une DCO suffisamment élevée, il est possible de réaliser simultanément une élimination de la matière organique et des composés organiques et inorganiques de l'azote par incinération. Cette technique conduit cependant à la formation d'une quantité importante d'oxydes d'azotes NO<sub>x</sub> (x=1 et 2), par oxydation d'une fraction substantielle de la charge azotée. Le respect des normes d'émission de NO<sub>x</sub>

impose de ce fait un traitement des fumées d'incinération, notamment par réduction catalytique des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub>, technique dont la mise en oeuvre est onéreuse.

Il est aussi possible de renforcer l'efficacité de l'oxydation en milieu humide vis-à-vis de l'élimination de l'azote ammoniacal par l'emploi de catalyseurs hétérogènes en contact avec l'effluent à traiter, composés par exemple de dioxyde de titane, d'un oxyde de terre rare et d'un métal précieux, comme décrit dans le brevet européen EP-A- 431 932 ou encore dans le brevet américain US-A-3,988,259. Toutefois de tels catalyseurs présentent l'inconvénient de montrer une perte d'activité importante dans le temps due au fait qu'ils sont immersés lors de leur utilisation. Un autre inconvénient constitué par cette oxydation catalytique en milieu humide résulte du fait que le catalyseur hétérogène peut être affecté par précipitation dans sa structure de carbonates et de sulfates de calcium ainsi que de métaux présents à l'état de traces dans les effluents, comme le mercure, le cadmium, le plomb, le zinc, etc., et qui sont des poisons connus de nombreux catalyseurs en agissant par combinaison ou alliage, en particulier avec les métaux précieux. L'ensemble de ces inconvénients fait que ce procédé d'oxydation catalytique en milieu humide n'est pas actuellement utilisé pour traiter les effluents.

On notera par ailleurs que l'absence d'utilisation de catalyseurs dans le cadre par exemple d'un procédé d'oxydation en milieu humide se traduit par un entraînement d'ammoniac gazeux par les gaz de traitement, qui provoque la formation de dépôts de sels d'ammonium comme le sulfate d'ammonium, l'acétate d'ammonium, etc. Ces dépôts peuvent entraîner des bouchages d'organes essentiels comme des conduits et des vannes.

L'invention a pour objectif de fournir un procédé d'oxydation d'effluents en phase aqueuse permettant de pallier les inconvénients de l'état de la technique. Plus précisément, l'objectif de la présente invention est de fournir un procédé de traitement des effluents industriels ou urbains chargés en matières organiques ainsi qu'en composés organiques et inorganiques de l'azote, qui permette d'obtenir une élimination importante de l'azote ammoniacal et total ainsi que simultanément une diminution importante de la DCO desdits effluents et du rejet de gaz nocifs ou malodorants.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé et une installation permettant l'utilisation sans inconvénient des catalyseurs hétérogènes dans le cadre des

procédés d'oxydation en phase aqueuse.

Encore un autre objectif de l'invention est de décrire un procédé permettant d'augmenter sensiblement la durée de vie de tels catalyseurs hétérogènes.

Encore un objectif de l'invention est d'améliorer l'efficacité des procédés d'oxydation en phase aqueuse et de diminuer le coût engendré par leur mise en œuvre.

Ces objectifs, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints grâce à l'invention qui concerne un procédé d'oxydation en phase aqueuse d'effluents consistant à faire subir auxdits effluents une oxydation en présence d'au moins un catalyseur et d'au moins un agent oxydant, à une température comprise entre environ 20°C et environ 10 350°C, sous une pression totale comprise entre environ 1 et environ 160 bars, de façon à minéraliser une partie de la matière organique et de l'azote ammoniacal et total contenu dans lesdits effluents, ladite oxydation étant menée à l'intérieur d'un réacteur dans lequel une phase gazeuse est ménagée au-dessus de la phase liquide constituée par les effluents,

caractérisé en ce que ledit catalyseur est un catalyseur hétérogène disposé à 15 l'intérieur dudit réacteur, au-dessus de l'interface entre ladite phase gazeuse et ladite phase liquide.

Un tel procédé permet de réaliser une élimination de l'azote total et ammoniacal par oxydation en azote moléculaire N<sub>2</sub> sans former d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (x = 1 ou 2).

Le catalyseur ainsi utilisé peut de plus réaliser simultanément l'élimination du 20 monoxyde de carbone CO habituellement formé lors du traitement d'oxydation en milieu humide par oxydation en dioxyde du carbone et l'élimination des composés organiques volatils par oxydation en dioxyde de carbone et en eau.

On s'est en effet aperçu que, de façon surprenante, un tel positionnement du catalyseur à l'intérieur du réacteur permettait d'éliminer avec une grande efficacité à la fois l'azote ammoniacal et le CO, ce qui permet une décharge du gaz résiduaire à l'atmosphère sans traitement complexe ultérieur. De façon inattendue, le transfert de l'azote ammoniacal vers la phase gazeuse du réacteur, jusqu'au catalyseur en vue de son oxydation, est suffisamment efficace pour qu'il n'y ait pas nécessité de procéder à un ajustement du pH à des valeurs élevées comme dans le cas de l'aération forcée.

30 La position du catalyseur hétérogène au-dessus de l'interface entre les phases

gazeuse et liquide dans le réacteur d'oxydation permet de plus d'éviter l'emploi d'un catalyseur onéreux résistant aux conditions corrosives de la phase liquide, et d'autre part d'éliminer tout risque de bouchage du catalyseur par des particules et tout risque de perte d'activité du catalyseur par dissolution de sa phase active ou par réaction avec des contaminants présents dans la phase liquide.

Selon une variante intéressante de l'invention le procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre environ 200 °C et 350 ° et sous une pression totale comprise entre environ 20 et environ 160 bar. Il constitue alors un procédé d'oxydation en milieu humide (WAO).

Préférentiellement, ledit catalyseur hétérogène est un métal appartenant au groupe comprenant le vanadium, le niobium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cérium, le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium et l'iridium et les mélanges et composés d'un ou plusieurs d'entre eux.

Le catalyseur peut être avantageusement déposé sur un support minéral constitué par exemple d'un oxyde comme l'alumine, la silice, les zéolithes, le dioxyde de titane, la zircone, etc...

Les catalyseurs peuvent être préparés par tout autre moyen connu de l'homme de l'art, notamment par imprégnation d'un support poreux par une solution d'un ou plusieurs composés de métaux fournissant les métaux ou oxydes métalliques par activation thermique, ou par mélange du support oxyde et d'un ou plusieurs composés de métaux puis mise en forme par extrusion, pelletisation, granulation, pastillage, etc.

Le catalyseur de l'invention peut se présenter sous forme de sphères, de pastilles, d'extrudés cylindriques ou polylobés, d'anneaux, de nids d'abeille céramiques ou métalliques, ou tout autre forme adaptée à constituer un lit fixe de catalyseur disposé dans le réacteur de traitement d'oxydation en milieu humide, au-dessus de l'interface entre les phases gazeuse et liquide. Préférentiellement, on utilisera des nids d'abeille métalliques, ceux-ci présentant les avantages cumulés d'être peu coûteux, d'être faciles à mettre en oeuvre, de pouvoir être aisément positionnés par blocage dans les réacteurs et de pouvoir être facilement déplacés à l'intérieur de ceux-ci.

Comme précisé ci-dessus l'oxydation en phase aqueuse est effectuée dans un réacteur fonctionnant en continu ou en discontinu, à une température comprise entre environ 20 °C et environ 350°C, sous une pression totale comprise entre environ 1 bar et environ 160 bar. On utilise, pour effectuer ladite oxydation, au moins un agent oxydant choisi parmi l'air, l'air enrichi en oxygène, l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les peracides, le chlore gazeux, le peroxyde de chlore, l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium ou tout autre agent oxydant connu de l'homme de l'art.

Si l'agent oxydant utilisé est introduit dans le réacteur de traitement sous forme liquide ou en solution, comme par exemple le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium, etc..., l'invention comprend préférentiellement un apport d'un flux gazeux dans le réacteur constitué d'au moins un agent choisi parmi l'air, l'air enrichi en oxygène, l'oxygène, l'ozone, la vapeur d'eau ou l'azote.

L'oxydation catalytique est quant à elle effectuée à une température comprise entre environ 200°C et environ 350°C préférentiellement entre 250°C et 300°C. Lors de la mise en oeuvre d'un procédé d'oxydation en milieu humide, le catalyseur ainsi placé à l'intérieur du réacteur présente ainsi, du fait de la température régnant dans ledit réacteur d'oxydation en milieu humide (entre 200°C et 350°C), une efficacité importante pour effectuer les réactions d'oxydation de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, de CO en CO<sub>2</sub> et des composés organiques volatils en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, et ceci sans qu'un réchauffage des gaz soit nécessaire comme dans le cas du traitement desdits gaz dans un réacteur complémentaire situé en-dehors du réacteur d'oxydation en milieu humide. De plus, les différentes réactions d'oxydations ainsi catalysées étant fortement exothermiques, la chaleur émise par lesdites réactions est en grande partie transmise par rayonnement, conduction et convection à l'ensemble du réacteur, ce qui améliore son bilan thermique et permet notamment de traiter des effluents plus dilués, moins chargés en DCO, sans qu'il y ait nécessité d'apporter des calories pour équilibrer le bilan thermique global du procédé d'oxydation. Selon une variante intéressante de l'invention, cette température d'oxydation catalytique peut être supérieure à la température d'oxydation en phase aqueuse. Ainsi il sera possible de ne pas porter l'intégralité de l'intérieur du réacteur à la température d'oxydation catalytique mais seulement la zone dans laquelle s'effectue cette oxydation

5

catalytique et ainsi d'employer des pressions moins importantes pour l'oxydation en phase aqueuse. Dans le cadre de la mise en oeuvre d'une telle variante de l'invention, on utilisera alors des moyens de chauffage spécifiques pour chauffer la zone d'oxydation catalytique, disposés au niveau de la zone du réacteur où est installé le catalyseur hétérogène. Ces moyens pourront notamment être constitués par un collier chauffant disposé à l'extérieur du réacteur. On pourra aussi provoquer un échauffement de la zone d'oxydation catalytique par effet Joule. Le fait de chauffer la zone d'oxydation catalytique à une température supérieure à celle de l'effluent liquide présente de plus l'avantage d'éviter toute condensation de cet effluent.

10

Selon une variante du procédé, ladite oxydation en phase aqueuse peut être effectuée en présence d'un catalyseur homogène destiné à augmenter l'efficacité d'abattement de la DCO. Selon une telle variante, l'oxydation est donc menée en présence de deux catalyseurs, un catalyseur hétérogène prévu au-dessus de l'interface entre la phase gazeuse et la phase liquide et un catalyseur homogène.

15

20

Préférentiellement, ledit catalyseur est un métal appartenant au groupe comprenant le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et les mélanges et composés d'un ou plusieurs d'entre eux. De façon particulièrement avantageuse, il s'agit d'un composé soluble du cuivre (tel que le sulfate de cuivre) ou du zinc ou leur mélange, le rapport massique métal catalyseur / demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avant traitement étant préférentiellement compris entre  $5.10^{-4}$  et  $3.10^{-1}$  environ.

On notera aussi que l'on pourra utiliser un autre catalyseur disposé à la sortie du réacteur, par exemple pour le traitement complémentaire de l'oxyde de carbone et des composés organiques volatils.

25

Dans le cas d'un réacteur fonctionnant en continu, il peut s'avérer avantageux de recycler au moins une partie de ladite phase gazeuse présente dans ledit réacteur d'oxydation en phase aqueuse, de manière à lui assurer un temps de contact suffisant pour obtenir une élimination substantielle de  $\text{NH}_3$ , du CO et des composés organiques volatils au moyen du catalyseur hétérogène placé dans ledit réacteur.

30

Selon une autre variante du procédé, l'effluent traité comprend une phase solide, et le procédé comprend une étape consistant à recycler au moins une partie de la phase

solide présente dans le réacteur d'oxydation. Une telle étape permet d'assurer le temps de contact suffisant pour permettre l'oxydation de la partie organique de cette phase solide.

Egalement selon une variante avantageuse de l'invention, le procédé comprend une étape consistant à ajuster préalablement le pH desdits effluents à une valeur de 7 à 12. Il a en effet été constaté qu'un tel ajustement permettait d'accroître l'efficacité de l'oxydation catalytique de l'ammoniac sans augmenter la formation d'oxydes d'azote.

L'invention concerne également tout réacteur pour l'oxydation en phase aqueuse d'un effluent liquide par un agent oxydant caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de maintien d'un catalyseur hétérogène au-dessus de la surface dudit effluent liquide.

Egalement préférentiellement, ledit réacteur inclut des moyens de réglage de la position desdits moyens de maintien, de façon à pouvoir régler la hauteur séparant le catalyseur de la surface de l'effluent liquide se trouvant dans le réacteur. Cette hauteur pourra varier en fonction de la nature de l'effluent traité et notamment en fonction de la présence ou non de moyens d'agitation dans le réacteur.

Selon une variante, le réacteur comprend un dévésiculeur entre la phase liquide et le catalyseur.

L'invention, ainsi que les différents avantages qu'elle présente seront plus facilement compris grâce à la description de cinq exemples de réalisation (exemple 2 à 6) qui va suivre, en référence à un exemple comparatif ne mettant pas en oeuvre les caractéristiques de l'invention (exemple 1) et en référence aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 représente la formation et l'abattement de l'azote ammoniacal en fonction du temps de traitement, de la présence d'un catalyseur homogène (Cu) et d'un catalyseur hétérogène (catalyseur Pt), à 235 °C et 38 bar ;

- la figure 2 représente l'abattement de la DCO en fonction du temps et de la présence d'un catalyseur homogène (cuivre) et d'un catalyseur hétérogène (platine) ;

- la figure 3 représente l'influence du pH final de l'effluent traité sur le taux d'élimination de l'azote ammoniacal ;

- la figure 4 représente un premier mode de réalisation d'un réacteur conforme à la présente invention ;

- la figure 5 représente un second mode de réalisation d'un réacteur conforme à la

présente invention.

Exemple 1 (non représentatif de l'invention)

Dans une première série d'essais, on étudie l'oxydation en milieu humide d'un effluent liquide présentant les caractéristiques suivantes :

5 DCO : 34,6 g/l

teneur en N-NH<sub>4</sub> : 1,89 g/l

pH : 5,41

Cet effluent est placé dans un réacteur autoclave, en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 235 °C et sous une pression totale de 46 bar, avec un temps de réaction de 10 mn. De façon comparative à un essai sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave des catalyseurs à base de métaux précieux sur support d'alumine en forme de pastilles cylindriques ( 2,8 mm x 3,5 mm), comportant respectivement 0,5 % de ruthénium (615 mg du catalyseur type 146 de Johnson Matthey), 0,5 % de platine (610 mg du catalyseur type 73 de Johnson Matthey) et 5 % de palladium (110 mg du catalyseur type 49 de Johnson Matthey).

10 Les valeurs suivantes de DCO et de N-NH<sub>4</sub> sont relevées à la fin des essais :

	Sans catalyseur	0,5 % Ru	0,5 % Pt	5 % Pd
DCO (g/l)	31,9	31,0	28,0	30,3
Abat. DCO (%)	7,8	10,4	19,0	12,4
N-NH <sub>4</sub> (g/l)	2,28	2,10	1,67	2,33
Abat. N-NH <sub>4</sub> (%)	-17,3	-11,3	-11,3	-23,6

15 On constate que la présence des catalyseur à base de Ru et de Pd ne modifie pas de façon significative les abattements de la DCO et de l'azote ammoniacal. En revanche, le catalyseur à base de Pt conduit à un abattement de la DCO de 19 % ainsi qu'à l'élimination par oxydation de 11 % de l'azote ammoniacal. Cependant, après 10 mn de réaction, tous les catalyseurs utilisés ont perdu la plus grande partie de leur charge en métaux précieux sous forme de suspension dans la solution, à la suite de chocs et de frottements dus à l'agitation de l'effluent dans le réacteur, nécessaire à la réaction. Bien que présentant une certaine efficacité pour l'élimination de l'ammoniac, le catalyseur 20 hétérogène à base de platine, placé dans l'effluent liquide à traiter, ne présente pas une

durabilité suffisante pour une utilisation industrielle.

Exemple 2

Dans une deuxième série d'essais, on étudie l'oxydation en milieu humide d'une boue de station d'épuration présentant les caractéristiques suivantes :

5                   matières en suspension : 40,7 g/l  
                  matières volatiles : 60,7 %  
                  DCO : 48,7 g/l  
                  teneur en N-NH4 : 0,938 g/l  
                  pH : 6,3

10                  Cette boue est placée dans un réacteur d'oxydation en milieu humide conforme à la présente invention tel que représenté à la figure 4.

15                  Le réacteur est alimenté en effluent à traiter par la canalisation d'injection 1. Ce réacteur est pourvu de moyens de chauffage permettant d'amener l'effluent à une température comprise entre environ 100°C et 350°C. Des moyens de pressurisation sont prévus pour amener les effluents à traiter présents dans le réacteur sous une pression comprise entre environ 5 bar et environ 160 bar.

20                  De façon classique, le réacteur est muni de deux canalisations 2 et 3 :  
                  - d'une part une canalisation 3 d'évacuation d'une phase gazeuse saturée en eau, contenant essentiellement de l'oxygène,  
                  - d'autre part une canalisation 2 d'évacuation d'une phase essentiellement liquide contenant principalement de la matière organique résiduelle soluble ainsi qu'une phase solide essentiellement minérale en suspension.

25                  L'injection d'oxygène 6 s'effectue par une boucle 7 de recirculation des boues depuis la base 8 du réacteur 1 vers sa partie supérieure. Cette disposition est avantageuse mais non obligatoire. On peut envisager d'injecter l'oxygène en un autre endroit du réacteur. Un échangeur de chaleur 9 est prévu pour récupérer les calories des effluents traités et les restituer par exemple pour préchauffer l'effluent à traiter.

30                  Conformément à la caractéristique essentielle de l'invention, un catalyseur hétérogène est placé dans un panier 4 au dessus de l'interface 10 entre la phase liquide et la phase gazeuse présentes dans le réacteur de façon à ménager entre ledit interface 10 et

ledit catalyseur un volume de garde permettant d'empêcher ou, à tout le moins de minimiser, le contact dudit effluent avec ledit catalyseur. Ce volume de garde est obtenu en maintenant une pression partielle suffisante au-dessus du liquide tout en gardant celui-ci à un niveau donné. Des moyens 11, constitués par des ergots sur la paroi intérieure du réacteur sont prévus pour faire varier la position dudit panier.

Dans le cadre du présent exemple les boues sont placées dans ce réacteur en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 235 °C et sous une pression totale de 38 bar. De façon comparative aux essais sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave un catalyseur hétérogène, conformément à la présente invention. Le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de 0,5 % de platine sur support d'alumine en forme de pastilles cylindriques (2,8 mm x 3,5 mm, catalyseur type 73 de Johnson Matthey), contenu dans un panier grillagé placé horizontalement à environ 30 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos (sans agitation).

Certains essais sont réalisés en ajoutant dans la boue à traiter un catalyseur homogène (sulfate de cuivre, à raison d'une teneur en cuivre de 500 mg/l), catalyseur destiné à accélérer l'abattement de la DCO.

Les résultats présentés à la figure 1 montrent que le catalyseur homogène cuivre utilisé seul (sans catalyseur hétérogène à base de platine) ne fait qu'accélérer la cinétique de transformation de l'azote organique (acides aminés, peptides, protéines,...) en azote ammoniacal, mais ne contribue pas à éliminer l'azote ammoniacal par oxydation par rapport à un essai sans cuivre. Les 3 essais réalisés en présence du catalyseur platine montrent au contraire un important abattement de l'azote ammoniacal, jusqu'à 86 % après 1 heure de temps de réaction.

On constate, d'après les résultats représentés à la figure 2, que la présence du catalyseur platine n'affecte daucune manière l'élimination de la DCO lors de la réaction d'oxydation en milieu humide. Contrairement à l'art antérieur, et notamment aux descriptions du brevet EP - 431 932, d'après lesquelles la présence d'un catalyseur hétérogène, par exemple à base de platine en contact avec l'effluent augmente le taux d'élimination de la DCO et de l'azote ammoniacal, la mise en oeuvre du catalyseur hétérogène selon l'invention autorise une élimination poussée de l'azote sans aucunement

affecter celle de la DCO.

Il devient donc possible, par exemple dans le cadre d'une station d'épuration des eaux résiduaires, d'éliminer au moyen d'un traitement par oxydation en milieu humide des boues l'azote ammoniacal et total, en produisant un effluent essentiellement constitué d'acides gras volatils, d'alcools et de cétones, cet effluent constituant une source carbonée très efficace pour effectuer l'élimination de l'azote contenu dans l'effluent entrant dans la station par dénitrification biologique.

Exemple 3

Dans une troisième série d'essais, on étudie l'oxydation en milieu humide d'une boue de station d'épuration présentant les caractéristiques suivantes :

matières en suspension : 40,7 g/l

matières volatiles : 60,7 %

DCO : 48,7 g/l

teneur en N-NH<sub>4</sub> : 0,938 g/l

pH : 6,3

Cette boue est placée dans le réacteur décrit à la figure 4, en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 235 °C et sous une pression totale de 38 bar, avec un temps de réaction de 15 mn. De façon comparative aux essais sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave la même charge de catalyseur à base de 0,5 % de platine déjà utilisée pour la deuxième série d'essais, contenue dans un panier grillagé placé soit horizontalement à environ 30 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos (essais H3), soit verticalement à environ 80 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos (essais V8). Certains essais sont réalisés en ajoutant dans la boue à traiter un catalyseur homogène (sulfate de cuivre, à raison d'une teneur en cuivre de 500 mg/l), catalyseur destiné à accélérer l'abattement de la DCO. Optionnellement, le pH initial de la boue (6,3) est ajusté à une valeur de 10 par ajout d'une solution de soude.

Les résultats du Tableau 1 montrent que l'augmentation du pH initial de la boue permet d'accroître l'efficacité de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, et qu'il n'y a pas formation significative d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, qui se solubiliseraient sous forme d'ions nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'effluent traité.

	Catalyseurs	pH	pH	Temps de contact (min)	N-NH4 (mg/l)	N-NO2N-NO3 (mg/l)	N-NO2N-NO3 (mg/l)
		initial	final				
5	-	6,3	7,6 60	0	1407	12	n.d.
	Pt (H3)	6,3	4,5 60	15	189	15	0,2
	Pt (H3)	6,3	5,8 60	15	126	25	0,7
	Cu	6,3	6,5 15	15	1361	4,5	n.d.
	Cu, Pt (V8)	6,3	6,1 15	15	867	9	0,4
10	Cu, Pt (V8)	10,0	6,8 15	15	696	8	0,3

n.d. : non déterminé

Tableau 1

Exemple 4

15 Dans une quatrième série d'essais, on étudie l'oxydation en milieu humide d'un effluent liquide issu d'un procédé de conditionnement thermique des boues, et présentant les caractéristiques suivantes :

DCO : 9,4 g/l

teneur en N-NH4 : 1,52 g/l

20 pH : 7,85

25 Cet effluent est placé dans un réacteur autoclave, en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 235 °C et sous une pression totale de 35 bar, avec un temps de réaction de 15 mn. De façon comparative à un essai sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave la même charge de catalyseur à base de 0,5 % de platine déjà utilisée pour les deuxième et troisième séries d'essais, verticalement à environ 80 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos.

Catalyseurs	pH initial	pH final	Temps de contact (min)	N-NH4 (mg/l)	N-NO2N-NO3 (mg/l)
-	7,85	7,85	0	1521	323
Cu, Pt (H3)	7,85	6,7	15	720	117
Cu, Pt (H3)	10,0	7,6	15	600	116

Tableau 2

10

Les résultats présentés dans le Tableau 2 confirment que l'augmentation du pH initial de l'effluent de 7,85 à 10,0 permet d'accroître l'efficacité de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, et qu'il n'y a pas d'augmentation significative du total des formes oxydées de l'azote, nitrite  $\text{NO}_2^-$  et nitrate  $\text{NO}_3^-$ , dans l'effluent traité. Exemple 5

15

La Figure 3 montre l'effet du pH final des effluents traités sur le taux d'élimination de l'azote ammoniacal, dans différents essais réalisés en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 235 °C pendant 15 minutes, sous une pression totale de 38 bar, en présence d'un catalyseur homogène (sulfate de cuivre, à raison d'une teneur en cuivre de 500 mg/l) et d'une charge de catalyseur à base de 0,5 % de platine, contenue dans un panier grillagé placé soit horizontalement à environ 30 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos (essais H3), soit verticalement à environ 80 cm au-dessus de l'interface liquide-gaz au repos (essais V8). Optionnellement, le pH initial de l'effluent est ajusté à une valeur de 10 par ajout d'une solution de soude.

20

Ces résultats confirment que l'élimination de l'azote ammoniacal est favorisée par une augmentation du pH de l'effluent.

#### Exemple 6

Dans cet essai, on étudie l'oxydation en milieu humide d'un effluent contenant les composés suivants :

30

- Urée ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  : 0,026 mg/l)

- Hexaméthylènetétramine ou HTM ( $C_6H_{12}N_4$ ) : 0,036 mol/l

- DCO : 7,6 g/l

Cet effluent est placé dans un réacteur, en présence d'une stoechiométrie oxygène DCO de 1,5, à une température de 285°C et sous une pression totale de 86 bar, avec un temps de réaction de 10 mn. De façon comparative à un essai sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave un catalyseur à base de métaux précieux sur support d'alumine en forme de nid d'abeille cylindrique comportant 0,5 % de platine.

	solution initiale	traitement sans catalyseur	traitement avec catalyseur
10			
DCO g/l	7,6	0,4	0,03
N-NO <sub>3</sub> g/l	--	0,008	0,075
N-NO <sub>2</sub> g/l	--	0	0,04
15	N-NH <sub>4</sub> g/l	--	2,76
PH	7,5	9	6

Tableau 3

20 Les résultats que l'on obtient (voir tableau 3) montrent que la présence du catalyseur permet une élimination de l'ammoniaque avec un rendement de 98 % et qu'il n'y a pas d'augmentation significative du total des formes oxydées de l'azote, nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dans l'effluent traité.

#### Exemple 7

25 Dans cet essai, on étudie l'oxydation en milieu humide d'un effluent contenant les composés suivants :

- Urée ( $NH_2CONH_2$ ) : 0,0335 mol/l

- Amino-4-benzènesulfonamide ( $C_6H_8N_2O_2S$ ) : 0,0697 mol/l

- DCO : 11,4 g/l

30 - pH : 6,8

Cet effluent est placé dans un réacteur autoclave, en présence d'une stoechiométrie oxygène/DCO de 1,5, à une température de 285°C et sous une pression totale de 86 bar, avec un temps de réaction de 10 mn. De façon comparative à un essai sans catalyseur hétérogène, on place dans l'autoclave un catalyseur à base de métaux précieux sur support d'alumine en forme de nid d'abeille cylindriques comportant 0,5 % de platine.

	solution initiale	traitement sans catalyseur	traitement avec catalyseur
10	DCO g/l	11,4	0,5
	N-NO <sub>3</sub> g/l	--	0,002
	N-NO <sub>2</sub> g/l	--	0
	N-NH <sub>4</sub> g/l	--	1,8
15	PH	6,8	8,3
			2,1

Tableau 4

Les résultats que l'on obtient (voir tableau 4) montrent que la présence du catalyseur permet une élimination de l'ammoniaque avec un rendement de 81 % et qu'il n'y a pas d'augmentation significative du total des formes oxydées de l'azote, nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dans l'effluent traité.

L'ensemble des résultats décrits ci-dessus fait apparaître clairement les nombreux avantages liés à la mise en oeuvre d'un traitement d'effluents selon le procédé de l'invention, dans un réacteur au sein duquel ont fait subir auxdits effluents une oxydation en milieu humide en présence d'un catalyseur hétérogène et optionnellement d'un catalyseur homogène, et d'au moins un gaz oxydant comme l'air ou l'oxygène, à une température comprise entre environ 20°C et environ 350°C, sous une pression totale comprise entre environ 1 et environ 160 bars. Cette description n'est toutefois nullement limitative de l'invention en ce qui concerne le type d'effluent, la formulation et les conditions de mise en oeuvre des catalyseurs, ni les conditions de mise en oeuvre du

procédé représentatif de l'invention. On notera enfin que le procédé décrit dans le présente demande de brevet est compatible avec le procédé d'oxydation en milieu humide avec recyclage interne des résidus solides décrit dans la demande de brevet française n° 9403503 déposée le 21 mars 1994 par la Demanderesse.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé d'oxydation en phase aqueuse d'effluents consistant à faire subir auxdits effluents une oxydation en présence d'au moins un catalyseur et d'au moins un agent oxydant, à une température comprise entre environ 20°C et environ 350°C, sous une pression totale comprise entre environ 1 et environ 160 bars, de façon à minéraliser une partie de la matière organique et de l'azote ammoniacal et total contenu dans lesdits effluents, ladite oxydation étant menée à l'intérieur d'un réacteur dans lequel une phase gazeuse est ménagée au-dessus de la phase liquide constituée par les effluents,  
5 caractérisé en ce que ledit catalyseur est un catalyseur hétérogène disposé à l'intérieur dudit réacteur, au-dessus de l'interface entre ladite phase gazeuse et ladite phase liquide.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est effectué à une température comprise entre environ 200 °C et 350 °C, sous une pression totale comprise entre environ 20 et environ 160bars.  
15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit catalyseur hétérogène est un métal appartenant au groupe comprenant le vanadium, le niobium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cérium, le platine, le rhodium, le ruthénium, le palladium et l'iridium et les mélanges et  
20 composés d'un ou plusieurs d'entre eux.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit catalyseur est déposé sur un support minéral.  
25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit support minéral est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les zéolithes, le dioxyde de titane, la zircone.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit catalyseur se présente sous la forme d'un nid d'abeille métallique.  
30 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'agent oxydant utilisé pour ladite oxydation est choisi parmi l'air, l'air enrichi en oxygène, l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les peracides, le chlore gazeux, le bioxyde de chlore,

l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée en présence d'un flux gazeux dans le réacteur constitué d'au moins un gaz choisi parmi l'air, l'air enrichi en oxygène, l'oxygène, l'ozone, la vapeur d'eau ou l'azote.

5 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que ladite oxydation en phase aqueuse est effectuée également en présence d'un catalyseur homogène destiné à augmenter l'efficacité d'abattement de la DCO.

10 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit catalyseur homogène est un métal appartenant au groupe comprenant le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et les mélanges et composés d'un ou plusieurs d'entre eux.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit catalyseur est un composé soluble du cuivre ou du zinc ou leur mélange.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que ledit composé soluble de cuivre est du sulfate de cuivre.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisé en ce que le rapport massique métal catalyseur / demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avant traitement est compris entre  $5.10^{-4}$  et  $3.10^{-1}$ .

20 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à recycler au moins une partie de ladite phase gazeuse présente dans ledit réacteur d'oxydation, de manière à lui assurer un temps de contact suffisant pour obtenir une élimination substantielle de  $\text{NH}_3$ , du CO et des composés organiques volatils au moyen dudit catalyseur hétérogène placé dans ledit réacteur.

25 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que l'effluent traité comprend une phase solide et en ce qu'il comprend une étape consistant à recycler au moins une partie de la phase solide présente dans ledit réacteur d'oxydation.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à ajuster préalablement le pH desdits effluents à une valeur allant de 7 à 12.

30 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer la zone du réacteur au niveau de laquelle ledit catalyseur hétérogène est disposé à

une température supérieure à celle de l'effluent liquide.

**18.** Procédé selon l'une des revendications 2 à 17 caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à chauffer ledit catalyseur hétérogène à une température supérieure à la température des effluents dans le réacteur.

**19.** Réacteur pour l'oxydation en phase aqueuse d'un effluent liquide par un agent oxydant caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de maintien (4) d'un catalyseur hétérogène au-dessus de la surface dudit effluent liquide (10).

**20.** Réacteur selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'il inclut des moyens de réglage (11) de la position desdits moyens de maintien.

**21.** Réacteur selon l'une des revendications 19 ou 20 caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de chauffage desdits moyens de maintien (4).

**22.** Réacteur selon la revendication 21 caractérisé en ce que lesdits moyens de chauffage sont constitués par un collier chauffant (12) positionné à l'extérieur du réacteur.

1/5

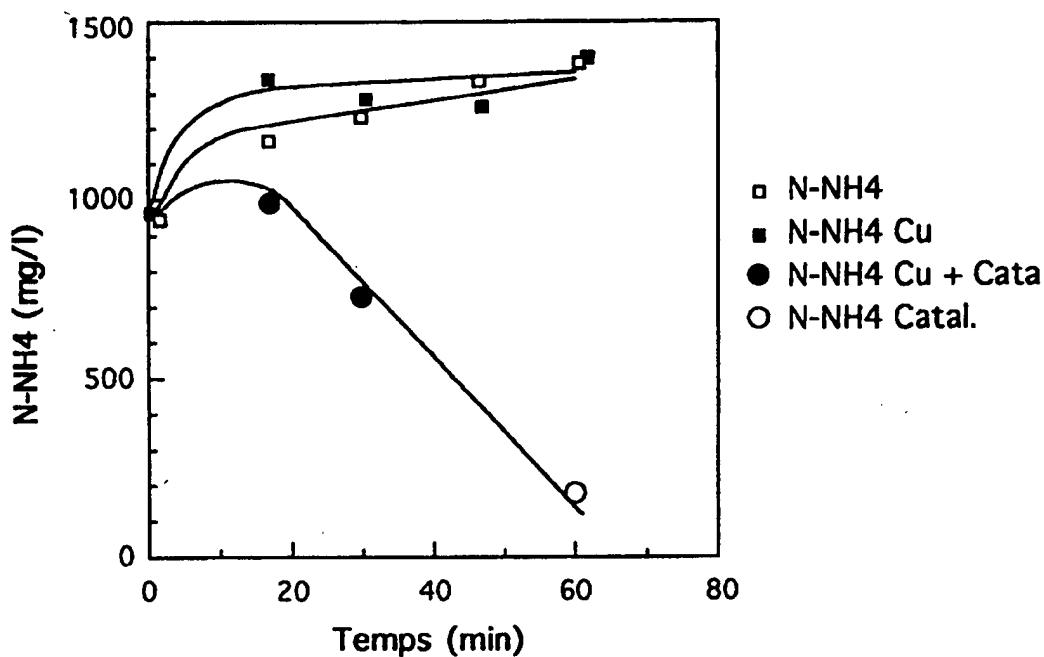


Fig. 1

2/5

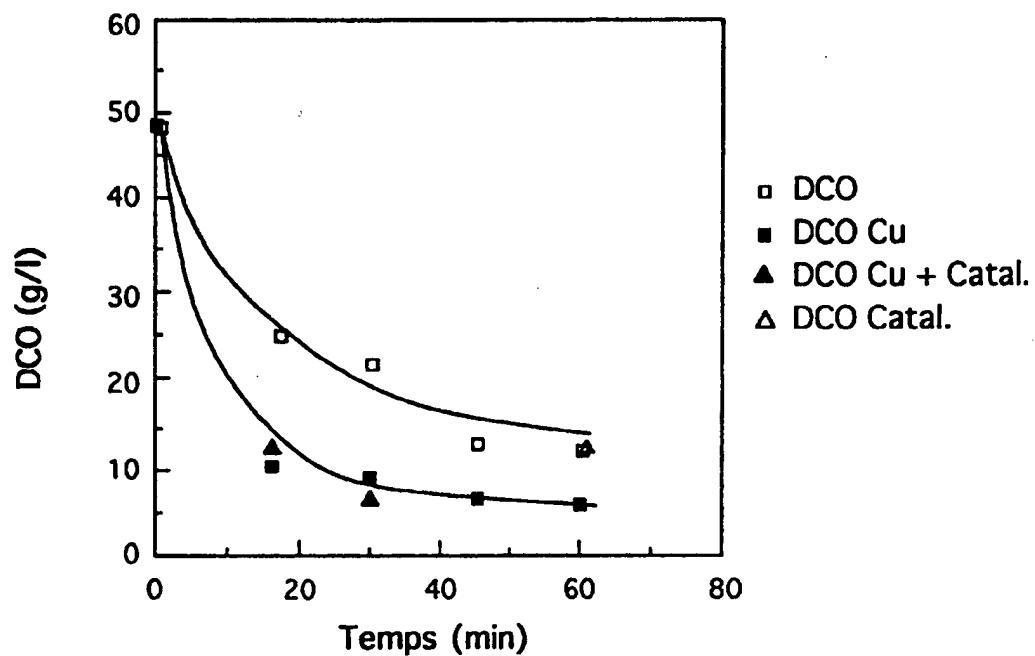


Fig. 2

3/5

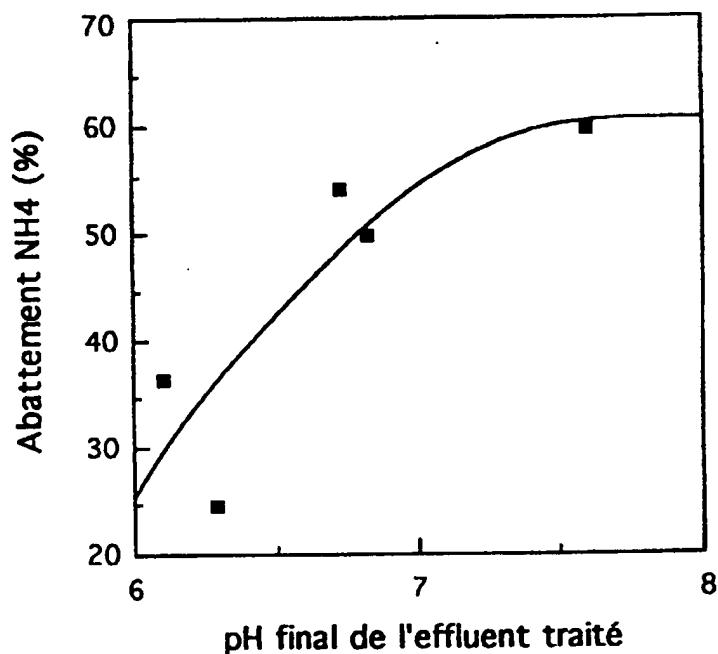


Fig. 3

4/5

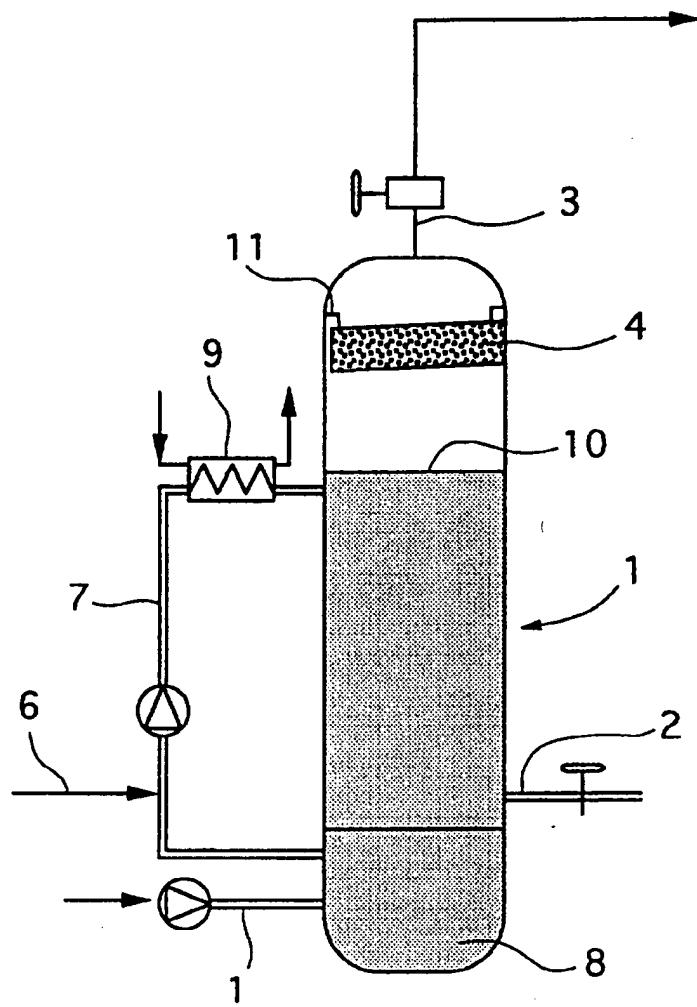


Fig. 4

5/5

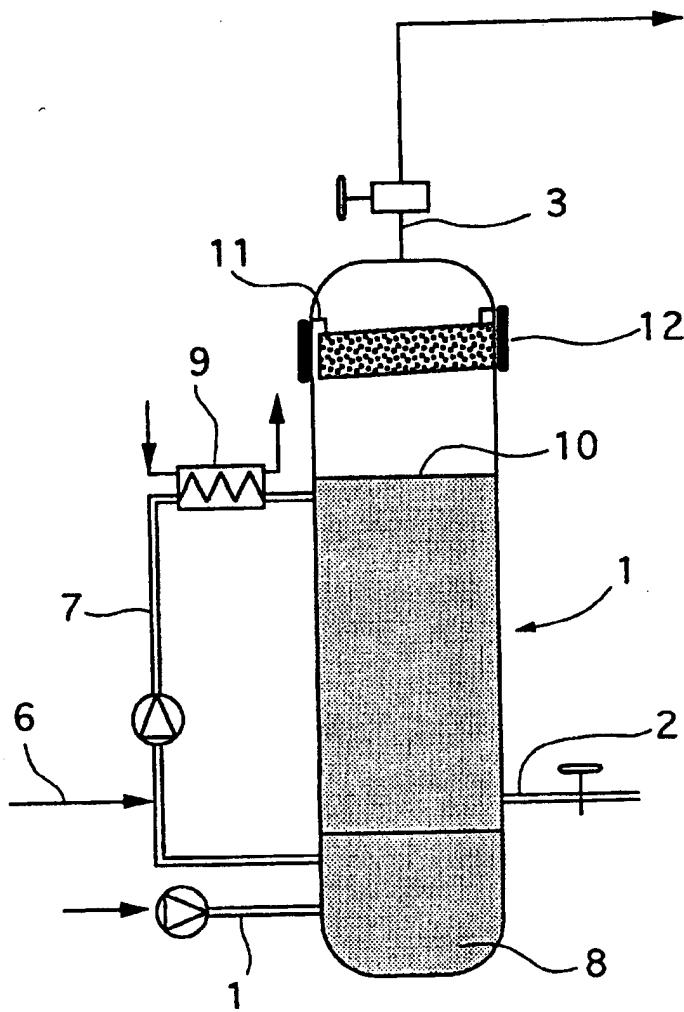


Fig. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten  
ral Application No  
**PCT/FR 95/01308**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 6 C02F1/72 C02F1/02 C02F11/18**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**IPC 6 C02F**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 444 008 (OSAKA GAS) 11 July 1980 see claims 1-18 ----	
A	FR,A,2 361 308 (OSAKA GAS) 10 March 1978 see claims 1-14 ----	
A	EP,A,0 196 597 (OSAKA GAS) 8 October 1986 see claims 1-46 -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 1996

Date of mailing of the international search report

15 -01- 1996

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J.-P.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01308

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2444008	11-07-80	JP-C-	1252338	26-02-85
		JP-A-	55152591	27-11-80
		JP-B-	59029317	19-07-84
		JP-C-	1145718	12-05-83
		JP-A-	55160091	12-12-80
		JP-B-	57033320	16-07-82
		JP-C-	1336556	11-09-86
		JP-A-	55081786	20-06-80
		JP-B-	57042391	08-09-82
		CA-A-	1130935	31-08-82
		DE-A-	2950710	10-07-80
		GB-A,B	2043045	01-10-80
		NL-A,B,C	7909090	17-06-80
		US-A-	4294706	13-10-81
FR-A-2361308	10-03-78	JP-C-	1300732	31-01-86
		JP-A-	53020663	25-02-78
		JP-B-	59019757	08-05-84
		CA-A-	1080863	01-07-80
		DE-A-	2735892	16-02-78
		GB-A-	1570807	09-07-80
		NL-A-	7708841	14-02-78
		US-A-	4141828	27-02-79
EP-A-196597	08-10-86	JP-B-	6045025	15-06-94
		JP-A-	61222585	03-10-86
		JP-B-	6045026	15-06-94
		JP-A-	61222586	03-10-86
		JP-B-	6047100	22-06-94
		JP-A-	61222587	03-10-86
		CA-A-	1275511	23-10-90
		DE-A-	3685674	23-07-92
		US-A-	4654149	31-03-87

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 95/01308

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 CO2F1/72 CO2F1/02 CO2F11/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 CO2F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 444 008 (OSAKA GAS) 11 Juillet 1980 voir revendications 1-18 ----	
A	FR,A,2 361 308 (OSAKA GAS) 10 Mars 1978 voir revendications 1-14 ----	
A	EP,A,0 196 597 (OSAKA GAS) 8 Octobre 1986 voir revendications 1-46 -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  
**9 Janvier 1996**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

**15 -01- 1996**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 Hilversum  
Tel. (+ 31-70) 342 0000, Telex 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 342 0000

Fonctionnaire autorisé

**Fouquier, J-P**

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No

PCT/FR 95/01308

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2444008	11-07-80	JP-C- 1252338 JP-A- 55152591 JP-B- 59029317 JP-C- 1145718 JP-A- 55160091 JP-B- 57033320 JP-C- 1336556 JP-A- 55081786 JP-B- 57042391 CA-A- 1130935 DE-A- 2950710 GB-A,B 2043045 NL-A,B,C 7909090 US-A- 4294706		26-02-85 27-11-80 19-07-84 12-05-83 12-12-80 16-07-82 11-09-86 20-06-80 08-09-82 31-08-82 10-07-80 01-10-80 17-06-80 13-10-81
FR-A-2361308	10-03-78	JP-C- 1300732 JP-A- 53020663 JP-B- 59019757 CA-A- 1080863 DE-A- 2735892 GB-A- 1570807 NL-A- 7708841 US-A- 4141828		31-01-86 25-02-78 08-05-84 01-07-80 16-02-78 09-07-80 14-02-78 27-02-79
EP-A-196597	08-10-86	JP-B- 6045025 JP-A- 61222585 JP-B- 6045026 JP-A- 61222586 JP-B- 6047100 JP-A- 61222587 CA-A- 1275511 DE-A- 3685674 US-A- 4654149		15-06-94 03-10-86 15-06-94 03-10-86 22-06-94 03-10-86 23-10-90 23-07-92 31-03-87